

PAT-NO: JP406130723A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06130723 A
TITLE: POLYMERIC TONER AND PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: May 13, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAGAMURA, HIROSHI	
KUSHINO, MITSUO	
MORI, YOSHIKUNI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON SHOKUBAI CO LTD N/A	

APPL-NO: JP04281617
APPL-DATE: October 20, 1992

INT-CL (IPC): G03G009/087 , C08F002/18 , C08F002/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a toner excellent in offset resistance, blocking resistance and fixing property.

CONSTITUTION: In the polymeric toner 31 containing at least a binding resin, a coloring agent and/or a magnetic powder and a wax component, a polyethylene wax having $\geq 80\%$ crystallinity is used as the wax component and is previously dispersed in a polymerizable monomer in short fibrous state by heating to melt and cooling the polyethylene wax in the polymerizable monomer at the time of producing and the polymeric toner containing the wax dispersed in the polymeric toner particle in short fibrous body is obtained by suspension polymerizing a polymerizable composition containing the polymerizable monomer, the coloring agent and/or magnetic powder in the presence of the short fibrous body 32 of the polyethylene wax.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-130723

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087				
C 0 8 F 2/18	M B D	7442-4 J		
2/44	M C P	7442-4 J		
			G 0 3 G 9/ 08	3 8 4
				3 2 1
審査請求 未請求 請求項の数9(全 15 頁)				

(21)出願番号 特願平4-281617

(22)出願日 平成4年(1992)10月20日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 長村 洋

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 串野 光雄

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 森 悦邦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

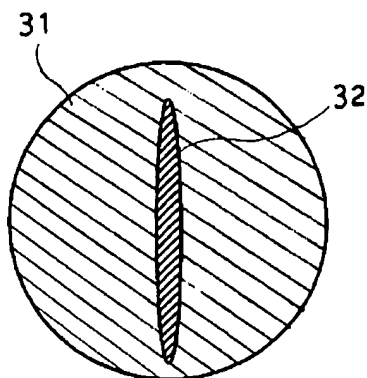
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 重合トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐オフセット性、耐ブロッキング性および定着性に優れたトナーを提供することを目的とする。

【構成】 結着樹脂、着色剤および／または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーにおいて、ワックス成分として結晶化度が80%を超えるポリエチレンワックスを用い、製造時に重合性単量体中でこのポリエチレンワックスを加熱溶解後冷却することにより、予め重合性単量体中に前記ポリエチレンワックスを短繊維状に分散させ、このポリエチレンワックスの短繊維状体の存在下において重合性単量体と着色剤および／または磁性粉とを含有する重合性組成物を水性媒体中において懸濁重合し、重合トナー粒子中に該ワックスが短繊維状体として分散して含有されたものを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤および／または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーであって、前記ワックス成分が結晶化度が80%を超えるポリエチレンワックスであり、トナー粒子中に該ワックスが短繊維状体として分散されていることを特徴とする重合トナー。

【請求項2】 ポリエチレンワックスが軟化点120℃以上、分子量1000～20000のものである請求項1に記載の重合トナー。

【請求項3】 トナーの平均粒径が2～20μmで、またワックスの短繊維状体の平均長さが0.5～20μmである請求項1または2に記載の重合トナー。

【請求項4】 結着樹脂、着色剤および／または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーの製造方法であって、重合性単量体中で結晶化度が80%を超えるポリエチレンワックスを加熱溶解後冷却することにより、予め重合性単量体中に前記ポリエチレンワックスを短繊維状に分散させ、このポリエチレンワックスの短繊維状体の存在下において重合性単量体と着色剤および／または磁性粉とを含有する重合性組成物を水性媒体中において懸濁重合することを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項5】 ポリエチレンワックスが軟化点120℃以上、分子量1000～20000のものである請求項4に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項6】 ポリエチレンワックスの短繊維状体の平均長さが0.5～20μmであり、また懸濁重合時ににおける重合性組成物の懸濁粒子の平均粒径を2～20μmに調整するものである請求項4または5に記載の重合トナーの製造方法。

【請求項7】 重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状に分散させる工程を、重合性単量体と該ワックスとの配合物を伝熱面積が加熱容量1cc当り0.3cm²以上である加熱装置を有する加熱ゾーンに供給してワックスを加熱溶解し、次いでこの加熱ゾーンから導出された加熱混合物を冷却ゾーンへと供給し、該混合物を攪拌しながら冷却してワックスを析出させ、この冷却ゾーンから重合性単量体に該ワックスを分散させたワックス分散体を取り出す連続プロセスにより行なうものである請求項4～6のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

【請求項8】 重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状に分散させる工程を、重合性単量体と該ワックスとの配合物を加熱ゾーンに供給してワックスを加熱溶解し、次いで、高速剪断混合機、超音波ホモジナイザーおよび管内混合器からなるいずれかの攪拌装置を備えてなる冷却ゾーンにおいて、前記加熱ゾーンから導出された加熱混合物と、この加熱混合物とは別の流路により供給される冷却液としての重合性単量体とを前記攪拌装

置の攪拌領域近傍へと同時に供給し冷却してワックスを析出させ、この冷却ゾーンから重合性単量体に該ワックスを分散させたワックス分散体を取り出す連続プロセスにより行なうものである請求項4～6のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

【請求項9】 重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状に分散させる工程を、重合性単量体と該ワックスとの配合物を伝熱面積が加熱容量1cc当り0.3cm²以上である加熱装置を有する加熱ゾーンに供給してワックスを加熱溶解し、次いで、高速剪断混合機、超音波ホモジナイザーおよび管内混合器からなるいずれかの攪拌装置を備えてなる冷却ゾーンにおいて、前記加熱ゾーンから導出された加熱混合物と、この加熱混合物とは別の流路により供給される冷却液としての重合性単量体とを前記攪拌装置の攪拌領域近傍へと同時に供給し冷却してワックスを析出させ、この冷却ゾーンから重合性単量体に該ワックスを分散させたワックス分散体を取り出す連続プロセスにより行なうものである請求項4～6のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は重合トナーおよびその製造方法に関するものである。詳しく述べると本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像を現像するための重合トナーおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法において、受像シート上に形成されたトナー画像を、シート上に永久定着する方法としては加熱ローラー定着法が広く普及している。この方法は、加熱ローラー表面と、被定着シートの画像面が圧接触するので、トナー画像を被定着シートに熱溶着する際の熱効率が優れ、迅速定着が行なえるので、電子写真複写機には極めて好適である。しかしながら、該方法は、上記のごとき利点があるとはいえ、オフセット現象の発生という重大な問題がある。これは、定着時に像を形成するトナーの一部が熱ローラー表面に付着し、これがつぎの被定着シート上に転移して画像を汚すという現象である。

【0003】オフセット現象を防止する対策としては、ローラーの材質を選択する以外に、熱ローラーへ離型剤としてシリコンオイル等を塗布したり、あるいは低軟化点ワックスを離型剤としてトナー中に含有させたり、熔融トナー間の凝集力を高めるために分子量分布を広げるなどの対策が行なわれている。

【0004】このようなトナーの製法としては、従来から、定着樹脂媒質中に、荷電制御剤、その他のトナー成分とともにワックスを添加して熔融混練し、得られる塊状体を微粉砕することにより製造する方法が行なわれているが、該方法においては、定着樹脂とワックスとの相

溶性が悪いために、ワックスの配合割合が異なり、ワックスの粒径が大きくなり、トナー粒子表面にワックスが遊離して存在するようになり、トナーの定着性および耐ブロッキング性に悪影響を与えるため、ワックスが均一に分散したトナーを与えることは極めて困難である。

【0005】そこで、上記問題点を解決するために、特開昭60-230、665号公報および特開昭60-238、845号公報には、ワックスを重合性単量体に配合し、該重合性単量体を重合することによりトナーを得る、いわゆる重合法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この重合においても、重合性単量体中のワックス成分は凝集した状態にあり、生成した各トナー中のワックス成分量にばらつきを生じたり、あるいはトナー中心部にワックスが凝集したりしてトナー個々の帯電特性、定着性、流動性および耐ブロッキング性を満足し得るトナーは得られていない。

【0006】また、このように懸濁重合法によりトナー粒子を製造しようとする場合、ワックス成分は一般に親油性で疎水性が強い懸濁時、重合性組成物油滴の内部に埋まってしまいトナー粒子となったときその表面近傍にワックス成分が存在せず離型剤としての効果を発揮しなくなることを解決するために、特公平3-23903号公報および特公平3-23906号公報においては、トナー粒子の平均径 D_2 に対するワックスの平均径 D_1 の比 (D_1/D_2) を0.4~2.0と比較的大きなものとして懸濁重合を行ない、ワックス成分の含量の高いトナー粒子、すなわち、かなり大きなワックス粒子を含有する粒子と、ワックス成分を含有しないトナー粒子とが混在してなるトナーを製造することを提案している。しかしながら、このようなトナーにおいては、確かにワックス成分の含量の高いトナー粒子の存在により耐オフセット性の改善はある程度なされるものの、各トナー粒子において、ワックス含有量が大きく異なることから、トナーの帯電特性、定着性、流動性および耐ブロッキング性などにおいて大きな問題の残るものとなる。

【0007】さらに特開昭62-295、073号公報においては、いったんワックスを重合性組成物中に溶解したのち析出させることにより重合性組成物中でワックスを微粒子状に析出させ、その後懸濁造粒して油滴粒子を得て重合することが提案されている。

【0008】しかしながら、該方法では、ワックスの分散粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下にすることは可能であるが、微粒子状に析出したワックス粒子と重合性単量体との界面エネルギーが高く相溶性が悪いために、冷却後の造粒工程においてワックス粒子が再凝集し、懸濁により生成される各油滴粒子中のワックス成分量には依然としてバラツキを生じ、重合後に得られるトナーにはワックス粒子を核とした凝集物からなる不良粒子の混入したものが得られ、帯電特性にも悪影響を与える。また、各トナーのワックス成分が均一でないために、満足し得る防止効果を

得ることができず、未だ優れた耐オフセット性、耐ブロッキング性および定着性を有するトナーは得られていない。

【0009】また懸濁重合により得られたトナー粒子表面に、機械的粉碎法あるいは溶融冷却法により得られたワックス微粒子を外添することも提唱されており、このようにして得られたトナーは良好な耐オフセット性を発揮するものであると考えられるが、ワックス微粒子がトナー粒子表面に露出しているためにトナーの流動性が悪く、また帯電の立上りも悪くなりトナー飛散の問題が生じるものであった。

【0010】ところで従来、トナー粒子中に含有させるワックスとしては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス等が用いられている。このうち低分子量ポリエチレンとしては、いずれも低密度タイプで比較的結晶化度が低いものが使用されている。このため溶融冷却法によりポリエチレンワックスの粒子を得た場合、粒子の形状は紡錘状のものとなる。このようなワックスの微粒子をトナー粒子中に含有させる場合、ワックス粒子の大きさがトナー粒子径に比較してかなり小さいものである場合トナー粒子中心部付近に位置するワックス微粒子は、定着時に離型剤として実質的に機能しないものとなる。従って、ワックス粒子の粒径を必要以上に大きくするあるいはワックスの含有量を必要以上に多くすることなく、ワックスによる離型効果を十分に発揮させるには、ワックス粒子をトナー粒子の外表面近傍に露出させることなく局在化させる技術を要することとなるが、上記したようにワックス成分は一般に親油性で疎水性が強い懸濁時、重合性組成物油滴の内部に埋まってしまう傾向にあり、ワックス粒子をトナー粒子の外表面近傍に露出させることなく局在化させる技術を確立することは困難であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は改良された重合トナーおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明はまた、耐オフセット性、耐ブロッキング性および定着性に優れた重合トナーおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決しようとするための手段】上記諸目的は、結着樹脂、着色剤および/または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーであって、前記ワックス成分が結晶化度が80%を超えるポリエチレンワックスであり、トナー粒子中に該ワックスが短繊維状体として分散されていることを特徴とする重合トナーにより達成される。ここで、ワックスの結晶化度とはX線回折法による測定値である。

【0013】また本発明の重合トナーにおいて、ポリエチレンワックスが軟化点 120°C 以上、分子量1000

5

～20000のものであることが、またトナーの平均粒径が2～20 μ mで、ワックスの短繊維状体の平均長さが0.5～20 μ mであることが望ましい。

【0014】上記諸目的はまた、結着樹脂、着色剤および/または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーの製造方法であって、重合性単量体中で結晶化度が80%を越えるポリエチレンワックスを加熱溶融後冷却することにより、予め重合性単量体中に前記ポリエチレンワックスを短繊維状に分散させ、このポリエチレンワックスの短繊維状体の存在下において重合性単量体と着色剤および/または磁性粉とを含有する重合性組成物を水性媒体中において懸濁重合することの特徴とする重合トナーの製造方法によっても達成される。

【0015】本発明の重合トナーの製造方法において、ポリエチレンワックスが軟化点120℃以上、分子量1000～20000のものであることが、またポリエチレンワックスの短繊維状体の平均長さが0.5～20 μ mであり、さらに懸濁重合時における重合性組成物の油滴粒子の平均粒径を2～20 μ mに調整するものであることが望ましい。

【0016】さらに本発明の重合トナーの製造方法において、重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状に分散させる工程を、加熱ゾーンと冷却ゾーンとを有する連続プロセス装置において行ない、重合性単量体と該ワックスとの配合物を伝熱面積が加熱容量1cc当り0.3cm²以上である加熱装置を有する加熱ゾーンに供給してワックスを加熱溶解し、次いで、高速剪断混合機、超音波ホモジナイザーおよび管内混合器からなるいずれかの攪拌装置を備えてなる冷却ゾーンにおいて、前記加熱ゾーンから導出された加熱混合物と、この加熱混合物とは別の流路により供給される冷却液としての重合性単量体とを前記攪拌装置の攪拌領域近傍へと同時に供給し冷却してワックスを析出させ、この冷却ゾーンから重合性単量体に該ワックスを分散させたワックス分散体を取り出すことにより行なうことが望ましい。

【0017】

【作用】本発明の重合トナーは、トナー中に配合されるワックス成分として結晶化度が80%を越えるポリエチレンワックスを用い、トナー粒子中に該ワックスを短繊維状体として含有させたものである。ワックス成分がトナー粒子の直径と比して十分な大きさを有する短繊維状体として含有されると、図4に示すように、このワックスの短繊維状体32は、トナー粒子31のある断面において幅方向のかなりの部分にわたる長さを有して存在し、トナー粒子31の外表面近傍にも該短繊維状体32の一部分が位置することとなる。このため、熱定着時にこのトナー粒子の外表面近傍の結着用樹脂成分が溶融すると同時に、トナー粒子内に存在するワックスの短繊維状体のトナー粒子外表面に近い部分から、ワックス溶融物が外部に流れ出すために、良好な耐オフセット性が発

6

抑される。また、本発明の重合トナーにおいては、ワックス成分が短繊維状体としてトナー粒子の幅方向に広く分散して含有されるためにトナー外表面部に露出するワックス成分は存在したとしてもごくわずかであり貯蔵ないし移送時におけるブロッキングの問題も生じにくいものであり、さらにこのようにワックス成分を短繊維状体として含有させるために、トナーの外表面近傍にワックス成分を配するために必要以上にワックス成分の含有量を高める必要もなく、定着性およびトナー粒子の安定性等の点も良好なものとなる。

【0018】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。本発明の重合トナーの製造方法において使用される重合性単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体があり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。これらのうち、最終製品としてのトナーの熱特性の点からスチレンを50重量%以上含有するスチレン-（メタ）アクリル酸エステル混合物が最も好ましい。

【0019】また本発明において用いられるワックス成分は、結晶化度が80%を越える、好ましくは結晶化度が85%を越えるポリエチレンワックスであり、また望ましくは、軟化点が120℃以上、より好ましくは125～140℃、分子量が1000～20000、より好ましくは2000～10000程度のものであることが望まれる。なお、本発明において用いられるポリエチレンワックスの結晶化度を80%を越えるものに限定するのは、結晶化度が80%以下のものであると、耐ホットオフセット性が十分には得られないためである。このようなポリエチレンワックスとして具体的には、三井ハイワックス 100P、200P、400P、800P、1100P（以上、三井石油化学工業（株）製）などがある。

【0020】本発明の重合トナーの製造方法において、このような結晶化度が80%を越えるポリエチレンワッ

クスの配合量は、前記重合性単量体の総量100重量部当り0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。すなわち、0.5重量部未満ではオフセット現象を防止するのは困難であり、一方、20重量部を越えると、トナーの流動性および帯電特性が低下するからである。なお、ここでいう基準となる重合性単量体の総量とは、最初にこのポリエチレンワックスの溶融析出の際に配合される重合性単量体だけでなく、必要により後で配合されて懸濁重合に供される重合性単量体の量をも含むものである。

【0021】本発明の重合トナーの製造方法において、重合性単量体中で析出したワックスの短繊維状体の分散安定性を向上させ得られる各トナー粒子中に含有されるワックス量の均一性を向上させるために、必要によりグラフト変性ポリエチレンワックスを配合してもよい。このグラフト変性ポリエチレンワックスは、ポリエチレンワックスに前記重合性単量体をグラフト重合させたものである。この場合、得られるグラフト変性ポリエチレンワックスは、官能基を有していてもよいが、むしろ有していない方が優れた効果が得られる。該グラフト変性ポリエチレンワックスの配合量は、未変性のポリエチレンワックスに対して1~100重量%、好ましくは1~20重量%、最も好ましくは3~15重量%である。そのグラフト率は、未変性のポリエチレンワックス100重量部当りにグラフト化される重合性単量体が5~200重量部、好ましくは20~400重量部、より好ましくは20~60重量部である。すなわち、この範囲を外れた場合は、未変性のポリエチレンワックスの粒子径が大きくなりすぎ、重合中に未変性のポリエチレンワックスの吐き出しが起る。

【0022】このようなグラフト変性ポリエチレンワックスとしては、三井ハイワックス1120H、1140H、1160H、2235H（以上、三井石油化学工業（株）製 スチレン変性ワックス）、三井ハイワックス3010R（三井石油化学工業（株）製 スチレン/アクリル変性ワックス）等がある。

【0023】なお、この場合、グラフト化される重合性単量体は、前記懸濁重合に使用される重合性単量体と同一であることが望ましい。したがって、例えば重合性単量体の必須成分としてスチレンを用いる場合には、スチレンによるグラフト変性ポリエチレンワックスを使用することが望ましい。

【0024】本発明の重合トナーの製造方法においては、まず前記重合性単量体と前記ポリエチレンワックスとの配合物を加熱して、前記重合性単量体中で前記ポリエチレンワックスを溶融し、その後冷却してポリエチレンワックスを短繊維状の粒子として析出させる。この重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状体に分散させる工程における温度条件としては、まず前記重合性単量体と前記ポリエチレンワックスとの重合性組成物

の曇点より1℃以上高くかつ該ポリエチレンワックスの融点未満の温度、好ましくは曇点より2℃以上高くかつ該ポリエチレンワックスの融点より5℃以上低い温度、最も好ましくは曇点より2℃以上高くかつポリエチレンワックスの融点より10℃以上低い温度に加熱して該ポリエチレンワックスを溶解させ、ついで該重合性組成物の曇点より3℃以上、好ましくは5℃以上、最も好ましくは10℃以上低い温度に急冷するものであることが望まれる。加熱温度が曇点より1℃未満しか高くない温度では、ポリエチレンワックスの溶解が不十分であり、冷却後に得られる分散液中でのワックスの粒子の大きさにばらつきが生じる虞れがある。また冷却温度が曇点より3℃未満しか低くない温度では、析出するポリエチレンワックスの粒子径が大きくなる虞れがある。

【0025】なお、上記に示す曇点の測定は、JIS K 2266-1965「石油製品曇り点試験方法」により行なわれる。また融点の測定は、示差走査熱量測定法（DSC法）により行なわれる。

【0026】このように重合性単量体中にポリエチレンワックスを短繊維状に分散させる工程は、バッチ方式により行なうこともできるが、引火、爆発等の危険性が少なく、また生産性、エネルギー効率が良好で装置的にも小さくかつ低コストであることから連続プロセス方式により行なうことが望まれる。このような連続プロセスは、加熱ゾーンにおいて伝熱面積が極めて大きくかつ一般に処理容積が小さい加熱装置を用いること、および/または、冷却ゾーンにおいて高速剪断混合機、超音波ホモジナイザーおよび管内混合器からなる群から選ばれたいずれかの攪拌装置を使用しさらに加熱ゾーンから導出された加熱混合物と、この加熱混合物とは別の流路により供給される冷却液としての重合性単量体とを前記攪拌装置の攪拌領域近傍へと同時に供給させることによってより好適に行なわれ得る。

【0027】このような連続プロセスにおいて用いられる装置は、例えば、図1に示すように、重合性単量体とポリエチレンワックスとを混合する混合ゾーン1と、この混合ゾーン1より導出される重合性単量体とポリエチレンワックスとの混合物を加熱する加熱ゾーン2と、この加熱ゾーン2より導出される加熱混合物を冷却する冷却ゾーン3とを有しており、混合ゾーン1の液流出口と加熱ゾーン2の液流入口とはパイプ等のライン6によって、また加熱ゾーン2の液流出口と冷却ゾーン3の液流入口とは同様にライン7によってそれぞれ接続されている。また冷却ゾーン3の液流入口は、冷却液としての有機溶剤および/または重合性単量体を供給するライン8に接続されるが、好ましくは冷却ゾーン3は、2つの液流入口を有しており、そのうちの1つが前記ライン7に、また別の流入口がライン8に接続されている。さらに冷却ゾーン3の液流出口は系外へと延びるライン9に接続されている。また図1に示す装置においてライン6

およびライン8の途中にはそれぞれ送液ポンプ4、5が設けられており、ライン7の途中にはライン7内を流れる流体の温度を測定する温度計10が設置されている。

【0028】重合性単量体とポリエチレンワックスとの混合を行なう混合ゾーン1は、例えば各種攪拌機を備えた底抜き型混合槽などによって構成され得る。

【0029】重合性単量体とポリエチレンワックスとの混合液を加熱しポリエチレンワックスを溶解する加熱ゾーン2は、大量の重合性単量体を加熱することによる爆発の危険性および重合性単量体を長時間加熱することによるポリマー生成の問題を防止する上から、比較的少量の混合物を短時間で効率よく連続的に加熱できるものであることが必要であり、伝熱面積が加熱容量1cc当り0.3cm²以上、より好ましくは0.5cm²以上であることが望まれる。具体的には例えば多管式熱交換器、コイル式熱交換器、二重管式熱交換器、スパイラル式熱交換器、カスケード式熱交換器等が、さらに熱交換効率およびポリエチレンワックスの溶解速度等を向上させる目的で管内に邪魔板等を設けた構造を有するスターティックミキサー（（株）ノリタケカンパニーリミティッド製）、スケヤミキサー（（株）桜製作所製）、パイグロミキサー（冷化工業（株）製）等を単独あるいは2種以上組合せて使用できる。もちろんこれらに例示されるものに限定されることなく、伝熱面積が加熱容量1cc当り0.3cm²以上となる加熱装置であればどのような形態のものであっても好適に使用され得る。

【0030】一方、このような加熱ゾーン2で加熱溶解されたポリエチレンワックスを含む加熱混合物を冷却してポリエチレンワックスを短繊維状体として析出させる冷却ゾーン3は、加熱混合物を高攪拌下に瞬時に冷却させることが肝要である。このため高速剪断混合機、超音波ホモジナイザーおよび管内混合器からなる群から選ばれたいずれかの攪拌装置を用い、さらに望ましくは、前記加熱ゾーン2から導出された加熱混合物と、この加熱混合物とは別の流路により供給される冷却液としての重合性単量体とを前記攪拌装置の攪拌領域近傍へと同時に供給し、加熱混合物と冷却液を瞬時に均一に混合する。混合は、巨視的均一混合でかつ微視的均一混合が瞬時にできることが理想的である。

【0031】冷却ゾーン3において用いられる高速剪断混合機としては、ホモジナイザー・ボリトロン（（株）セントラル科学貿易）、ホモジナイザー・ヒストロン（（株）日音医理科学機器製作所）、バイオミキサー（（株）日本精機製作所）、ターボ型攪拌機（（株）小平製作所）、ウルトラディスパー（浅田鉄鋼（株））、エバラムイルザー（荏原製作所（株））、TKホモミキサー、TKラボディスパー、TKパイプラインミキサー、TKホモミックラインミル、TKホモジェッター、TKユニミキサー、TKホモミックラインフロー、TKアチホモディスパー（以上、特殊機化工業（株））等が

ある。超音波ホモジナイザーとしては、超音波ホモジナイザー（（株）日本精機製作所）等がある。管内混合器としては、スターティックミキサー（（株）ノリタケカンパニーリミティッド）、スルザーミキサー（住友重機械工業（株））、静止型管内混合器（東レ（株））、スケヤミキサー（（株）桜製作所）、パイブロミキサー（冷化工業（株））、TK-ROSS LPDミキサー（特殊機化工業（株））等がある。これらの攪拌装置は主に単独で使用するが場合によっては2種類以上を組合せ適宜使用してもよい。特に、超音波ホモジナイザーは巨視的均一混合の可能な攪拌機との併用が望ましい。

【0032】上記したように好ましい態様においては、加熱ゾーン2よりライン7を通じて送られてくるポリエチレンワックスと重合性単量体との加熱混合液と、別のライン8を通じて送られてくる冷却液としての重合性単量体とを、冷却ゾーン3の前記攪拌装置の攪拌領域近傍へと同時に供給する必要があるため、上記したような市販品のうち、攪拌容器体を備えその液供給部が1つの液流入口しか有しないものにおいては、これを直接使用することなく、当該液供給部を改良し、2つの液流入口を有するものとするのが望まれる。

【0033】図2は、上記したような連続プロセスにおいて用いられる装置の加熱ゾーンおよび冷却ゾーンのより具体的な構成の一例を示すものである。図2に示す構成例においては、加熱ゾーン2は、加熱媒体として蒸気を使用するスパイラル式熱交換器12によって構成されており、混合ゾーン1（図示せず）よりポリエチレンワックスと重合性単量体との混合物を送液するライン6はこの熱交換器12の被加熱流体導入口に接続され、またこの熱交換器12の被加熱流体導出口にはライン7が接続されている。一方、冷却ゾーン3は、底部に2つの液流入口を有し、側面上方に液流出口を有する混合容器14内に高速剪断混合機13を配置することによって構成されており、熱交換器12から延長されるライン7は混合容器14の底部の2つの液流入口のうちの1つに接続され、一方、冷却液としての重合性単量体を送液するライン8は混合容器14の底部にあるもう1つの液流入口へと接続されている。従って、混合容器14の底部より混合容器14内へ導入された加熱混合物および冷却液は、導入と同時に高速剪断混合機13の攪拌領域下におかれることになる。

【0034】また図3はさらに別の実施態様において用いられる装置構成を模式的に示すものである。図3に示す装置は、重合性単量体とポリエチレンワックスとを混合すると同時に加熱する混合および加熱ゾーン21と、この混合および加熱ゾーン21より導出される重合性単量体とポリエチレンワックスとの加熱混合物を冷却する冷却ゾーン23とを有しており、混合および加熱ゾーン21の液流出口と冷却ゾーン23の液流入口とはライン27によって接続されている。また冷却ゾーン23は、

11

前記混合および加熱ゾーン21からのライン27と接続される液流入口とは別に、もう1つの液流入口を有しており、この別の液流入口は冷却液としての重合性単量体を供給するライン28に接続されている。また図3に示す装置においてライン27およびライン28の途中にはそれぞれ送液ポンプ24、25が設けられている。

【0035】この図3における混合および加熱ゾーン1は、例えば攪拌機、温度計、還流冷却管を備えた底抜き型ジャケット付加熱釜などによって構成され得る。また冷却ゾーン23は前記図1および図2に示される冷却ゾーン3において用いられるものと同様の攪拌装置を備えてなるものである。この図3に示す装置構成を用いる実施態様においては、図1および図2に示す装置構成を用いる実施態様の場合と比較して、重合性単量体とポリエチレンワックスとを加熱する際における加熱効率が悪く処理時間が長くなるが、使用される重合性単量体がポリエチレンワックスの溶解に必要とされる温度までの加熱に対し、比較的安定なものである場合は、このような構成の装置を用いても、均一な粒径分布を有するポリエチレンワックス分散体が連続的に得られるものである。

【0036】このようにポリエチレンワックスの溶融析出を連続プロセスで行なうに際し、加熱ゾーンの前に混合ゾーンを設ける場合は、ポリエチレンワックスを上記した重合性単量体と混合ゾーン1において攪拌混合し、均一組成の混合物とする。この混合ゾーンにおける攪拌混合は熱を加えることなく、雰囲気温度で行なわれる。その温度は、例えば5〜40℃程度の液温を保持しながら行なわれる。

【0037】このように混合ゾーン1において得られた重合性単量体とポリエチレンワックスとの混合物は、ポンプ4の作用によってライン6を通じて加熱ゾーン2へと圧送される。加熱ゾーン2を通過する間に重合性単量体とポリエチレンワックスとの混合物は、上記したような温度条件へと短時間、例えば3〜40秒程度で加熱され、該混合物中に含まれるポリエチレンワックス成分が溶解する。

【0038】加熱ゾーン2を通過し、ポリエチレンワックス成分が溶解状態にある重合性単量体とポリエチレンワックスとの加熱混合物は続いてライン7を通じて冷却ゾーン3へと圧送される。一方同時に、冷却ゾーン3へは別のライン8を通じて冷却液としての液温−10〜40℃、より好ましくは−10〜30℃程度の重合性単量体が圧送される。この際の加熱混合物と冷却液との流量比は、双方の液体の温度等によっても左右されるが重量比で加熱混合物：冷却液=1：0.5〜1：10程度が望ましい。このようにして冷却ゾーン3の2つの液流入口からそれぞれ冷却ゾーン3内へと導入された加熱混合物と冷却液とは、冷却ゾーン3へ導入されると同時に冷却ゾーン3を構成する攪拌装置の攪拌領域下におかれ、加熱混合物と冷却液とが瞬時に均一に混合される。冷却

12

液と混合されることによって重合性単量体とポリエチレンワックスとの加熱混合物は、前記温度条件に短時間、例えば0.1〜10秒間で冷却され、ポリエチレンワックス成分が均一な大きさの短繊維状体、例えば平均長さが0.5〜20μm、好ましくは0.5〜10μm、より好ましくは0.5〜5μmの短繊維状体として析出し、該ポリエチレンワックス短繊維状体は重合性単量体中に均一に分散する。なお、冷却温度が曇点より3℃未満しか低くない温度では、析出するポリエチレンワックスの粒子径が大きくなる虞れがある。このようにして冷却ゾーン3で得られたポリエチレンワックス分散液は、冷却ゾーン3の液流出口よりライン9を通り次の重合工程へと運ばれる。

【0039】本発明の製造方法において、懸濁重合は、上記のようにしてポリエチレンワックスの短繊維状体を析出分散させた重合性単量体組成物を水性媒体中に懸濁させ、着色剤および/または磁性粉の存在下に、必要によりさらに配合される重合性単量体とともに、例えば50〜90℃、好ましくは60〜80℃の温度において行なわれる。さらに追加される重合性単量体は、前記のごときものが用いられる。該重合性単量体の追加の時期は、ポリエチレンワックスを重合性単量体組成物中に溶解させてから、ポリエチレンワックスの短繊維状体を重合性単量体組成物中に析出させた単量体組成物を水性媒体中に懸濁させるまでの任意の期間である。

【0040】この懸濁重合は、懸濁粒子の粒子径の規制を行なった後あるいは粒子径の規制を行ないながら反応を行なうことが好ましいが、特に粒子径の規制を行なった後に反応を行なうことが好ましい。この粒子径の規制は、例えば、所定の成分を水性媒体に分散させた懸濁液をT、K、ホモミキサーにより攪拌して行なう。あるいはラインミキサー（例えばエバラムイルダー）等の高速攪拌機に1回ないし数回通過させることにより行われる。このような粒子径の規制等を行なうことにより、懸濁重合時における懸濁粒子の平均粒径は2〜20μm、好ましくは3.5〜15μm程度のものとされる。

【0041】着色剤および/または磁性粉も、前記重合性単量体の追加期間と同様であり、該重合性単量体とともに同時に、あるいは別々の時期に添加してもよいが、ポリエチレンワックスの短繊維状体の析出後に添加するのが好ましい。

【0042】トナーを得るために用いる着色剤は、当業者に周知の染料および顔料等であり、有機および無機の如何を問わない。その具体例としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンノキザレート、ランプブラック、オイルブラック、アゾオイルブラック、ローズベンガル等が挙げられ、必要

であればこれら2種以上を併用して用いてもよい。

【0043】また磁性を有する物質、すなわち、磁性体も着色剤として使用できる。磁性体として、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉体、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の金属化合物の粉体等が挙げられる。これら磁性体は単独または前記染料や顔料等と併用して着色剤として使用することができる。

【0044】これら着色剤はそのまま用いても良いが、適当な方法で表面を処理した着色剤を用いると該着色剤が均一に分散したトナーが得られ、高画質の画像が形成されるので好ましい。例えば着色剤としてカーボンブラックを用いる場合は、特開昭63-270767号および特開昭63-265913号公報記載のカーボンブラックブラフトポリマーが好適である。また、カーボンブラック以外の着色剤を用いる場合も、特開平1-118573号公報に記載の方法により得られる表面処理された着色剤が好適である。

【0045】該着色剤の添加量は使用する着色剤の種類や得られるトナーに応じて広い範囲とすることができるが、好ましくは重合性単量体100重量部に対して1~200重量部、より好ましくは1~100重量部である。

【0046】また懸濁重合においては、懸濁粒子の安定化を図るために分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、トラガント、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-тетраметил-триметилметан-1,1'-ジアゾビス-β-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、その他アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、ベントナイト、水酸化チタン、水酸化トリウム、金属酸化物粉末等が用いられる。

【0047】これら分散安定剤は、得られる重合トナー粒子の粒子径が所定の大きさ、例えば2~20μm、好ましくは3.5~15μmとなるように、その組成や使

用量を適宜調節して使用すべきものであり、例えば、水溶性高分子を用いる場合は、重合性単量体成分に対して、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%とするのが好適である。界面活性剤の場合は、重合性単量体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%とするのが好適である。

【0048】また重合に用いる重合開始剤としては、通常懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。一例を挙げると、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、シクロヘキサノパーオキシド、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の過酸化物系開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,3-ジメチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,3,3-トリメチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等がある。該重合開始剤は、重合性単量体に対して、0.01~20重量%、特に、0.1~10重量%使用されるのが好ましい。

【0049】このようにして重合性単量体成分を懸濁重合させて重合トナーを得る際に、該単量体成分中に他の重合体、例えばポリエステル等を存在させてもよく、更に重合度を調整するための連鎖移動剤等公知の添加剤を適宜配合してもよい。また懸濁重合時に、架橋剤を使用してもよい。

【0050】架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のごときジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、N,N'-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸の全てのジビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。更に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、不飽和ポリエステル、クロロスルホン化ポリオレフ

イン等も有効である。

【0051】このようにして得られる重合トナーは、平均粒径が $2\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $3.5\sim 15\mu\text{m}$ で粒径分布が粒径の変動係数で $0\sim 80\%$ 、好ましくは $1\sim 50\%$ のコントロールできた球状を呈しており、そして各トナー粒子中には前記したようにポリエチレンワックスの平均長さ $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim 5\mu\text{m}$ の短繊維状体が均一に分散されて含有されている。

【0052】また本発明の重合トナーには、電荷調整のための電荷制御剤や流動化剤等の通常トナーに常用させる添加剤が適宜配合されていてもよい。電荷制御剤を配合する方法は特に制限されるものではなく、従来公知のいかなる方法も採用できる。例えば、着色剤および/または磁性粉を分散させた重合性単量体組成物を重合する際に電荷制御剤を予め該単量体内に含ませておく方法や、本発明のトナーを電荷制御剤で後処理してトナー表面に電荷制御剤を付着させる方法等を適宜採用できる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例中の「部」は、特にことわらない限りすべて重量による。

【0054】合成例1

図1に示す装置フロー図に基づき、混合ゾーン1として攪拌機を備えた底抜き型の30L混合槽、加熱ゾーン2として加熱容量200ml、伝熱面積 0.1256m^2 のスパイラル式熱交換器の出口に温度計を備えたもの、また冷却ゾーン3として底部に2つの流入口および側面上部に流出口を備えた容量150mlの混合容器内に、バイオミキサー（株）日本精機製作所製のジェネレーター部を装着したものを用い、ワックスの連続分散装置を作製した。この装置を用い、スチレン16954部、低分子量ポリエチレン（三井ハイワックス200P（結晶化度87%、軟化点 130°C 、分子量2000）、三井石油化学工業（株）製）2400部を前記混合ゾーン1で混合し、この混合ゾーン1から、途中に送液ポンプ4を有するライン6で、ゲージ圧 $0.8\text{Kg}/\text{cm}^2$ の蒸気で加熱されている加熱ゾーン2のスパイラル式熱交換器に $30\text{Kg}/\text{hr}$ の流量で低分子量ポリエチレン/スチレン混合物を送液し、加熱ゾーン2で混合物中の低分子量ポリエチレンを加熱溶解した。なお加熱ゾーン2における混合物の滞留時間は20秒間で出口温度は 110°C であった。

【0055】この加熱溶解された低分子量ポリエチレン/スチレン混合物を加熱ゾーン2からライン7を通じて冷却ゾーン3の混合容器底部にある2つの流入口の1つから混合容器内へ流通し、一方途中に送液ポンプ5を有するライン8を通じて 15°C のスチレンを $60\text{kg}/\text{hr}$ の流量で冷却ゾーンの混合容器底部にあるもう1つの

流入口から混合容器内へ送液し、バイオミキサーの攪拌下にこれらの2液を同時に流通させ、瞬時に混合することで急冷却し、低分子量ポリエチレンを析出させ低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）を得た。そして冷却ゾーン3の混合容器の流出口よりこの低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）を流出させた。この低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）の流出時の温度は 43°C で流量は $90\text{Kg}/\text{hr}$ であった。またこの低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）中のワックス量は4.0%で、ワックス平均粒径は $0.92\mu\text{m}$ であり、かつ凝集物および粗大粒子を含まない良好なものであった。さらにこの低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）中のワックス粒子の形状は短繊維状であった。また低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）においてスチレンの熱重合によるポリマーの生成は認められなかった。

【0056】上記に示すワックス量はソックスレー抽出の残渣量とした。溶剤はアセトンを用いた。またワックスの粒径は島津レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1000（株）島津製作所製）を用い測定した。ワックスの凝集物および粗大粒子の存在有無と粒径、さらにワックス分散粒子の形状は光学顕微鏡で観察した。さらに重合性単量体の熱重合等によるポリマーの生成は、固形分の上昇およびGPCにより観察した。

【0057】合成例2

合成例1で用いたものと同じ装置を用い、スチレン16954部、低分子量ポリエチレン（三井ハイワックス200P、三井石油化学工業（株）製）2400部、グラフト変性ワックス（三井ハイワックスHW1140H、三井石油化学工業（株）製）240部を攪拌機を備えた底抜き型の30L混合槽で混合しこの混合混合槽1から、途中に送液ポンプ4を有するライン6で、ゲージ圧 $0.8\text{Kg}/\text{cm}^2$ の蒸気で加熱されているスパイラル式熱交換器からなる加熱ゾーンに $30\text{Kg}/\text{hr}$ の流量で低分子量ポリエチレン/グラフト変性ワックス/スチレン混合物を送液し、加熱ゾーン2で混合物中の低分子量ポリエチレンおよびグラフト変性ワックスを加熱溶解した。なお加熱ゾーン2における混合物の滞留時間は20秒間で出口温度は 110°C であった。

【0058】この加熱溶解された混合物を加熱ゾーン2からライン7を通じて冷却ゾーン3の混合容器の底部にある2つの流入口の1つから混合容器内へ流通し、一方途中に送液ポンプ5を有するライン8を通じて 16°C のスチレンを $60\text{kg}/\text{hr}$ の流量で冷却ゾーンの混合容器のもう1つの流入口から混合容器内へ送液し、ホモミキサーの攪拌下にこれらの2液を同時に流通させ、瞬時に混合することで急冷却し、低分子量ポリエチレンおよびグラフト変性ワックスを析出させ低分子量ポリエチレン/グラフト変性ワックス/スチレン分散液（2）を得た。そして冷却ゾーン3の混合容器の流出口よりこの分

散液(2)を流出させた。この分散液(2)の流出時の温度は45℃で流量は90Kg/hrであった。この分散液(2)の性状を合成例1と同様に測定した。得られた結果を表1に示す。さらにこの分散液(2)中のワックス粒子の形状は短繊維状体であった。

【0059】合成例3

合成例1の冷却ゾーン3をTKホモミックラインフロー(特殊機化工業(株)製)の吸入口を改造し2つの流入口を備えた吸入口部としたものとする以外は、合成例1におけるものと同様の構成を有するワックス連続分散装置を用いた。まずスチレン6188部、アクリル酸n-ブチル1092部、低分子量ポリエチレン(三井ハイワックス400P(結晶化度85%、軟化点136℃、分子量4000)、三井石油化学工業(株)製)1500部、グラフト変性ワックス(三井ハイワックスHW3010R、三井石油化学工業(株)製)100部を混合ゾーン1で混合し、この混合ゾーン1から、途中に送液ポンプ4を有するライン6で、ゲージ圧0.7Kg/cm²の蒸気で加熱されているスパイラル式熱交換器および100℃の熱媒で加熱されているジャケット付スターティックミキサーからなる加熱ゾーンに45Kg/hrの流量で低分子量ポリエチレン/グラフト変性ワックス/スチレン/アクリル酸n-ブチル混合物を送液し、加熱ゾーン2で混合物中の低分子量ポリエチレンおよびグラフト変性ワックスを加熱溶解した。なお加熱ゾーン2における混合物の滞留時間は15秒間で出口温度は100℃であった。

【0060】この加熱溶解された混合物を加熱ゾーン2からライン7を通じて冷却ゾーン3の改造TKホモミックラインフローの吸入口部の2つある流入口の1つからTKホモミックラインフロー内へ流通し、一方途中に送液ポンプ5を有するライン8を通じて20℃のスチレン/アクリル酸n-ブチルの重量比85/15の混合液を90kg/hrの流量で冷却ゾーンのTKホモミックラインフローのもう1つの流入口からTKホモミックラインフロー内へ送液し、ホモミキサーの攪拌下にこれらの2液を同時に流通させ、瞬時に混合することで急冷却し、低分子量ポリエチレンおよびグラフト変性ワックスを析出させ低分子量ポリエチレン/グラフト変性ワックス/スチレン/アクリル酸n-ブチル分散液(3)を得た。そして冷却ゾーン3のTKホモミックラインフローの流出口よりこの分散液(3)を流出させた。この分散液(3)の流出時の温度は47℃で流量は135Kg/hrであった。この分散液(3)の性状を合成例1と同様に測定した。得られた結果を表1に示す。さらにこの分散液(3)中のワックス粒子の形状は短繊維状体であ

った。

【0061】合成例4

合成例1において加熱ゾーン2で用いたスパイラル式熱交換器にさらに加熱容量11ml、伝熱面積86.7cm²のジャケット付スタティックミキサー(株)ノリタケカンパニーリミテッド製)を接続したものを加熱ゾーン2として用い、また冷却ゾーン3として吸入口を改造した2つの流入口を備えた吸入口部としたエバラムイラー(荏原製作所(株)製)を用いる以外は、合成例1におけるものと同様の構成を有するワックス連続分散装置を用い、スチレン7270部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、三洋化成工業(株)製)5500部、グラフト変性ワックス(三井ハイワックスHW1160H、三井石油化学工業(株)製)550部を混合ゾーン1で混合し、この混合ゾーン1から、途中に送液ポンプ4を有するライン6で、ゲージ圧1Kg/cm²の蒸気で加熱されているスパイラル式熱交換器および115℃の熱媒で加熱されているジャケット付スターティックミキサーからなる加熱ゾーンに43Kg/hrの流量で低分子量ポリプロピレン/グラフト変性ワックス/スチレン混合物を送液し、加熱ゾーン2で混合物中の低分子量ポリプロピレンおよびグラフト変性ワックスを加熱溶解した。なお加熱ゾーン2における混合物の滞留時間は14秒間で出口温度は115℃であった。

【0062】この加熱溶解された低分子量ポリプロピレン/グラフト変性ワックス/スチレン混合物を加熱ゾーン2からライン7を通じて冷却ゾーン3の改造エバラムイラーの吸入口部の2つの流入口の1つからエバラムイラー内へ流通し、一方途中に送液ポンプ5を有するライン8を通じて20℃のスチレンを86kg/hrの流量で冷却ゾーンの改造エバラムイラーの吸入口のもう1つの流入口からエバラムイラー内へ送液し、エバラムイラーの攪拌機の攪拌下にこれらの2液を同時に流通させ、瞬時に混合することで急冷却し、低分子量ポリプロピレンおよびグラフト変性ワックスを析出させ低分子量ポリプロピレン/グラフト変性ワックス/スチレン分散液(4)を得た。そして冷却ゾーン3の改造エバラムイラーの吐出口よりこの低分子量ポリプロピレン/グラフト変性ワックス/スチレン分散液(4)を流出させた。この分散液(4)の流出時の温度は52℃で流量は129Kg/hrであった。この分散液(4)の性状を合成例1と同様に測定した。得られた結果を表1に示す。さらにこの分散液(4)中のワックス粒子の形状は球状であった。

【0063】

【表1】

19

20

	ワックス	ワックス量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	凝集物	ポリマー 生成	ワックス 粒子形状
合成例1	ハイワックス200P	4.0	0.92	無し	無し	短繊維状体
合成例2	ハイワックス200P / ハイワックス1140H	4.4	0.88	無し	無し	短繊維状体
合成例3	ハイワックス400P / ハイワックス3010R	6.0	1.21	無し	無し	短繊維状体
合成例4	ビスコ-M660P / ハイワックス1160H	15.1	1.57	無し	無し	球状体

【0064】合成例5

攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却管および温度計を備えてなるフラスコにポリビニルアルコール（PVA-205、クラレ（株）製）0.1部を溶解した脱イオン水200部を仕込んだ。そこへ予め調整しておいたスチレン97.5部およびグリシジルメタクリレート2.5部からなる重合性単量体にベンゾイルパーオキサイド8部を溶解した混合物を仕込み、高速で攪拌して均一な懸濁液とした。次いで窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行った後水を除去して反応基としてエポキシ基を有する重合体（1）を得た。

【0065】反応性基としてエポキシ基を有する重合体（1）40部とカーボンブラックMA-100R（三菱化成工業（株）製）15部と電荷制御剤（Aizen Spilon*

* Black TRH、保土ケ谷化学工業（株）製）2部とをラボプラストミルを用いて160℃、1000rpmの条件下に20分間混練して反応させた後冷却、粉碎して着色剤としてのカーボンブラックグラフトポリマー（1）を得た。

【0066】合成例6

合成例5で得られた、反応基としてエポキシ基を有する重合体（1）20部と磁性体MG-RF（三井金属鉱業（株）製）80部と電荷制御剤（Aizen Spilon Black TRH、保土ケ谷化学工業（株）製）2部とをラボプラストミルを用いて180℃、100rpmの条件下に30分間混練して表面処理した後冷却、粉碎して着色剤としての表面処理された磁性体（2）を得た。

【0067】実施例1

低分子量ポリエチレン（ハイワックス200P）/スチレン分散液（1）

85部

アクリル酸n-ブチル

15部

ジビニルベンゼン

0.2部

カーボンブラックグラフトポリマー（1）

50部

アゾビスイソブチロニトリル

2部

2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）

3部

上記の成分を混合分散した重合性組成物を得た。

【0068】これをハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）0.5部を予め溶解した脱イオン水350部に加え、T.K.ホモキサー（特殊機化工業（株）製）により7000rpmで5分間攪拌して均一な懸濁液とした。その後、この懸濁液を75℃で5時間加熱して重合させたところ、重量算術平均径6.43 μm （コールターマルチサイザ、アパーチャ50 μm ）の着色球状微粒子の懸濁液を得た。

【0069】この得られた着色球状微粒子の懸濁液にアエロジルR972（日本アエロジル製）の10重量%※50

40※タノール分散液を5部加え、65℃で30分間加熱した後、固形分を濾過乾燥させジェットミルにより解砕して平均径6.29 μm の重合トナーを得た。本発明の重合トナーを用いて、市販の複写機（U-bix1805MR（株）コニカ製）による5000枚の画像出しを行ったところ、オフセットの発生もなく良好な画像が得られた。結果を表2に示す。

【0070】実施例2

実施例1において低分子量ポリエチレン/スチレン分散液（1）の代わりに低分子量ポリエチレン（ハイワックス200P）/グラフト変性ワックス（ハイワックス1

21

140H)ノスチレン分散液(2)を用いた以外は実施例1と同じ方法を繰り返したところ、重量算術平均径6.51 μ mの重合トナーを得た。

【0071】この重合トナーを用いて、市販の複写機

低分子量ポリエチレン(ハイワックス400P)ノグラフト変性ワックス(ハイワックス3010R)ノスチレンノアクリル酸n-ブチル分散液(3)
スチレン
トリメチロールプロパントリアクリレート
表面処理した磁性体(2)
アゾビスイソブチロニトリル

22

*(タイプ4060 (株)リコー製)による5000枚の画像出しを行ったところ、オフセットの発生もなく良好な画像が得られた。結果を表2に示す。

【0072】実施例3

83部

18部

0.2部

100部

4部

上記の成分を混合分散した重合性組成物を得た。

【0073】これをハイテノールN-08(第一工業製薬(株)製)0.5部を予め溶解した脱イオン水350部に加え、ホモジナイザー・ヒストロン(日音医理科器械製作所製)により7000rpmで5分間攪拌して均一な懸濁液とした。その後、この懸濁液を75℃で5時間加熱して重合させたところ、重量算術平均径7.38 μ m(コールターマルチサイザ、アパーチャ50 μ m)の着色球状微粒子の懸濁液を得た。

【0074】この得られた着色球状微粒子の懸濁液にアエロジルR972(日本アエロジル製)の10重量%メタノール分散液を5部加え、65℃で30分間加熱した後、固形分を濾過乾燥させジェットミルにより解砕して平均径7.88 μ mの重合トナーを得た。本発明の重合トナーを用いて、市販の複写機(RICOPY FT4630(株)リコー製)による5000枚の画像出しを行ったところ、オフセットの発生もなく良好な画像が得られた。結果を表2に示す。

【0075】比較例1

合成例2において、三井ハイワックス200Pの代わりに三井ハイワックス210P(結晶化度75%、軟化点120℃、分子量2000 三井石油化学工業(株)製)を用いた以外は合成例2と同じ方法を繰り返して低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(5)を得た。この低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(5)中のワックス量は4.8%でワックス平均粒子径は0.91 μ mであり、ワックス粒子の形状は紡錘状で凝集物および粗大粒子はなかった。また、この分散液(5)においてスチレンの熱重合によるポリマーの生成は認められなかった。

【0076】について実施例2において、低分子量ポリエ

低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P)ノグラフト変性ワックス(ハイワックス1160H)ノスチレン分散液(4)
スチレン
アクリル酸n-ブチル
ジビニルベンゼン
カーボンブラックグラフトポリマー(1)
アゾビスイソブチロニトリル
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)

35部

55部

15部

0.2部

50部

2部

3部

※チレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(2)の代りに低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(5)を用いた以外は実施例2と同じ方法を繰り返したところ重量算術平均径6.18 μ mの重合トナーを得た。この重合トナーを用いて、市販の複写機(タイプ4060 (株)リコー製)による画像出しを行ったところ、オフセットが発生し満足な画像は得られなかった。結果を表2に示す。

20 【0077】比較例2

合成例2において、三井ハイワックス200Pの代わりに三井ハイワックス320P(結晶化度65%、軟化点114℃、分子量3000 三井石油化学工業(株)製)を用いた以外は合成例2と同じ方法を繰り返して低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(6)を得た。この低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(6)中のワックス量は4.3%でワックス平均粒子径は1.11 μ mであり、ワックス粒子の形状は紡錘状で凝集物および粗大粒子はなかった。また、この分散液(6)においてスチレンの熱重合によるポリマーの生成は認められなかった。

30

【0078】について実施例2において、低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(2)の代りに低分子量ポリエチレンノグラフト変性ワックスノスチレン分散液(6)を用いた以外は実施例2と同じ方法を繰り返したところ重量算術平均径7.02 μ mの重合トナーを得た。この重合トナーを用いて、市販の複写機(タイプ4060 (株)リコー製)による画像出しを行ったところ、オフセットが発生し満足な画像は得られなかった。結果を表2に示す。

【0079】比較例3

上記の成分を混合分散した重合性組成物を得た。

【0080】これをハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）0.5部を予め溶解した脱イオン水350部に加え、T. K. ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により7000rpmで5分間攪拌して均一な懸濁液とした。その後、この懸濁液を75℃で5時間加熱して重合させたところ、重量算術平均径5.68μm（コールターマルチサイザ、アパーチャ50μm）の着色球状微粒子の懸濁液を得た。

【0081】この得られた着色球状微粒子の懸濁液にアエロジルR972（日本アエロジル製）の10重量%メタノール分散液を5部加え、65℃で30分間加熱した*

スチレン	85部
アクリル酸n-ブチル	15部
ジビニルベンゼン	0.2部
カーボンブラックグラフトポリマー（1）	50部
アゾイソブチロニトリル	2部
2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）	3部

上記成分を混合分散した重合性組成物に上記粉砕ワックスを加え、均一分散させ当該重合性組成物を得た。これをハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）0.8部を予め溶解した脱イオン水350部に加え、T. K. ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により7000rpmで5分間攪拌して均一な懸濁液とした。その後、この懸濁液を75℃で5時間加熱して重合させたところ、重量算術平均径13.6μm（コールターマルチサイザ、アパーチャ100μm）の着色球状微粒子の懸濁液を得た。

【0084】この得られた着色球状微粒子の懸濁液にアエロジルR972（日本アエロジル製）の10重量%メタノール分散液を5部加え、65℃で30分間加熱した※

スチレン	85部
アクリル酸n-ブチル	15部
ジビニルベンゼン	0.2部
カーボンブラックグラフトポリマー（1）	50部
アゾイソブチロニトリル	2部
2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）	3部

上記成分を混合分散した重合性組成物を、ハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）0.8部を予め溶解した脱イオン水350部に加え、T. K. ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により7000rpmで5分間攪拌して均一な懸濁液とした。その後、この懸濁液を75℃で5時間加熱して重合させたところ、重量算術平均径5.09μm（コールターマルチサイザ、アパーチャ50μm）の着色球状微粒子の懸濁液を得た。

【0087】この得られた着色球状微粒子の懸濁液にアエロジルR972（日本アエロジル製）の10重量%メタノール分散液を5部加え、65℃で30分間加熱した後、固形分を濾過乾燥させジェットミルにより解砕して平均径5.22μmの重合トナーを得た。この重合トナ★50

*後、固形分を濾過乾燥させジェットミルにより解砕して平均径5.52μmの重合トナーを得た。この重合トナーを用いて、市販の複写機（U-b i x 1805MR（株）コニカ製）による画像出しを行ったところ、オフセットが発生し満足な画像が得られなかった。結果を表2に示す。

【0082】比較例4

低分子量ポリエチレン 三井ハイワックス200P（三井石油化学工業（株）製）を予めジェットミルにて粉砕し、重量算術平均径9.31μmのものを得た。ワックス粒子の粒度分布は広く、形状は繊維状ではなかった。

【0083】

85部

15部

0.2部

50部

2部

3部

※後、固形分を濾過乾燥させジェットミルにより解砕して平均径12.1μmの重合トナーを得た。この重合トナーを用いて、市販の複写機（U-b i x 1805MR（株）コニカ製）による画像出しを行ったところ、オフセットが発生し満足な画像が得られなかった。結果を表2に示す。

【0085】比較例5

低分子量ポリエチレン（ハイワックス200P）/スチレン分散液（1）を真空乾燥機により脱揮し、三井ハイワックス200P（三井石油化学工業（株）製）の微分散体を得た。重量算術平均径は1.69μmであった。

【0086】

85部

15部

0.2部

50部

2部

3部

★を用いて、市販の複写機（U-b i x 1805MR（株）コニカ製）による画像出しを行ったところ、オフセットが発生し、なおかつジャムが起り使用できるものではなかった。

【0088】この重合トナー100部と上記微分散ポリエチレンワックス5部を混合した後ハイブリダイザーNH S-1（（株）奈良機械製作所製）で30秒処理することでトナー粒子表面にポリエチレンワックスを固定化した。このトナーを用いて、市販の複写機（U-b i x 1805MR（株）コニカ製）による画像出しを行ったところ、1500枚まではオフセットも発生せず、解像度の高い画像が得られたが、これ以上になるとカブリや飛散が多くなりトナーの流動性が悪化し、帯電の立ち

上がりが悪くなったことがわかった。結果を表2に示す。
*【0089】

*【表2】

	使用ワックス/ グラフト変性ワックス	ワックス平均粒 子径 ^{※1} (μm)	トナー平均粒 子径 ^{※2} (μm)	耐オフセット性 ^{※3}	カブリ・飛 散の有無
実施例1	ワックス200P	0.92	6.29	◎	無
実施例2	ワックス200P /ワックス1140H	0.88	6.51	◎	無
実施例3	ワックス400P /ワックス3010R	1.21	7.88	◎	無
比較例1	ワックス210P /ワックス1140H	0.91	6.18	×	無
比較例2	ワックス320P /ワックス1140H	1.11	7.02	×	無
比較例3	ワックス660P /ワックス1160H	1.57	5.52	×	無
比較例4	ワックス200P	9.31	12.1	×	無
比較例5	ワックス200P	1.69	5.22	○	有

注1) 島津レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1000 (島津製作所製) により測定

注2) コールター・マルチサイザー (堀日科機) による重量算術平均径

注3) ◎: ホットオフセット発生せず ○: 初期画像ではホットオフセット発生せず

×: 全面ホットオフセット発生

【0090】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、結着樹脂、着色剤および/または磁性粉、およびワックス成分を少なくとも含有する重合トナーの製造方法において、ワックス成分として結晶化度が80%を越えるポリエチレンワックスを用い、まず重合性単量体中でこのポリエチレンワックスを加熱溶解後冷却することにより、重合性単量体中に前記ポリエチレンワックスを短繊維状に分散させ、その後このポリエチレンワックスの短繊維状体の存在下において重合性単量体と着色剤および/または磁性粉とを含有する重合性組成物を水性媒体中において懸濁重合することを特徴とするものであるから、得られる重合トナー粒子中には該ワックスが短繊維状体として分散※50

※含有されるものとなり、重合トナー粒子の外表面近傍にも該短繊維状体の一部分が位置することとなるため、優れた耐オフセット性を呈するものであり、しかもワックス成分はトナー粒子の表面に露出したり、特定のトナー粒子のみに含有されることなく均一に分散含有されているために耐ブロッキング性、定着性等の特性にも優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の重合トナーの製造方法におけるワックス溶解析出工程で用いられる装置構成の一例を示す模式図、

【図2】は、ワックス溶解析出工程で用いられる装置の加熱ゾーンおよび冷却ゾーンのより具体的な構成の一例

27

28

を示す模式図、

【図3】は、本発明の重合トナーの製造方法におけるワックス溶解析出工程で用いられる装置構成の別の一例を示す模式図、

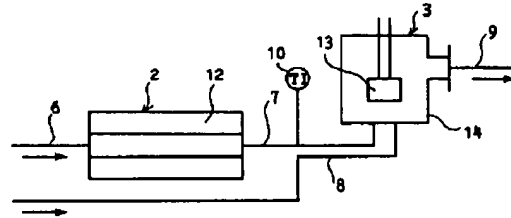
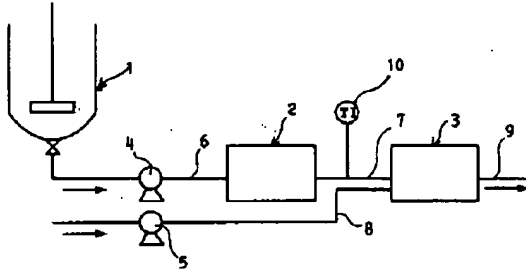
【図4】は、本発明の重合トナーの構造を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

1…混合ゾーン、2…加熱ゾーン、3…冷却ゾーン、12…スパイラル式熱交換器、13…高速剪断混合機、14…混合容器、21…混合および加熱ゾーン、23…冷却ゾーン、31…重合トナー、32…ポリエチレンワックスの短繊維状体。

【図1】

【図2】



【図3】

【図4】

